

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242590

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 C 59/90
A 0 1 N 37/42

識別記号 庁内整理番号
9450-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-32499

(22)出願日 平成6年(1994)3月2日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 平井 伸博

京都府京都市左京区田中西春菜町11松葉荘
9号

(72)発明者 小清水 弘一

奈良県奈良市法蓮山添西町856-10

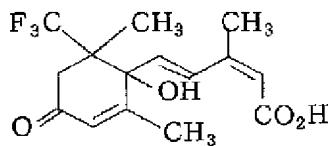
(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 アブシジン酸誘導体

(57)【要約】

【構成】式 化1

【化1】



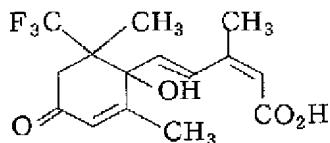
で示されるアブシジン酸誘導体。

【効果】 優れた植物生長調節効果を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式 化1

【化1】



で示されるアブシジン酸誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアブシジン酸誘導体に関する。

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】植物ホルモンの一種であるアブシジン酸は、休眠芽の形成、器官の脱離をはじめとして、水ストレス条件下での気孔の閉鎖、低温耐性、生長抑制と促進、着果と登熟、老化、根の重力屈性、花成など種々有用な植物生理現象の発現に関与していることが知られている。従って、アブシジン酸の施用によって種々の植物生長調節が可能になると期待され、種子の保存延命剤、作物の収量増強剤等の植物生長調節剤としての応用が試みられてきたが、アブシジン酸は作用が持続しないこと等から植物生長調節剤としての効力は必ずしも常に充分とは言えず、実用化には至っていなかった。



本発明化合物

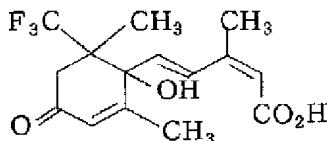
〔式中、NBSはN-ブロモスクシニイミドを表わし、BPOはベンゾイル パーオキシドを表わす。〕
上記、式 化3において、出発物質である化合物1はJ. Org. Chem., 56, 1718~1725 (1991) に記載の方法にしたがって製造することができる。

【0004】本発明化合物を植物生長調節剤として用いる場合、通常の農薬の製剤法に準じて製剤して用いることができる。本発明化合物は、植物の伸長阻害活性およ

【0002】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況に鑑み、アブシジン酸誘導体について鋭意検討した結果、式 化2

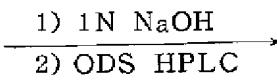
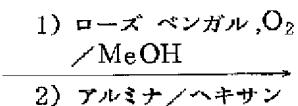
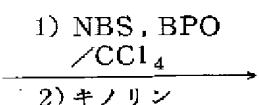
【化2】



で示されるアブシジン酸誘導体が優れた植物生長調節作用を有することを見い出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、式 化2で示されるアブシジン酸誘導体（以下、本発明化合物と記す。）を提供する。本発明化合物には不斉炭素原子が2個あり、計4つの光学異性体（R、S）が存在し得るが、本発明には各々の光学異性体およびその任意の割合の混合物が含まれる。また、本発明化合物の4位（カルボキシル基の炭素を1位とする）の二重結合の幾何異性はEであるが、2位（カルボキシル基の炭素を1位とする）の二重結合の幾何異性についてはE、Zの各々およびその任意の割合の混合物が本発明に含まれる。

【0003】本発明化合物は例えば、下記式 化3にしたがって製造することができる。

【化3】



び植物の長期間に渡る発芽阻害活性を有すること等から、種子の保存延命効果、植物の栄養生长期を持続させ収量を増加させる効果も期待できる等、植物生長調節剤の有効成分として種々の用途に供し得る。

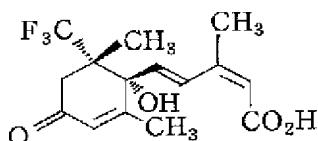
【0005】

【実施例】次に、製造例および参考試験例にて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

製造例

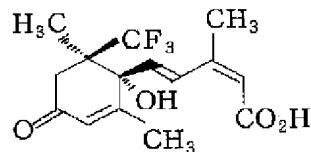
出発物質メチル (2Z, 4E and 2E, 4E) -3-メチル-5-(2', 6'-ジメチル-6'- (トリフルオロメチル) -1'-シクロヘキセン-1'-イル) -2, 4-ペントジエノエート (化合物1) 215mg (0.71mmol) の四塩化炭素溶液15mlにN-ブロモスクシニイミド200mg (1.12mmol) とベンゾイルパーオキシド2mg (0.008mmol) を加え、6時間加熱還流した。室温まで冷却し、沪過後、キノリン 0.6ml (0.005mmol) を加えて濃縮し、100°Cで1時間加熱した。室温まで冷却後、反応液を1%硫酸水溶液50mlに注ぎ、ジエチルエーテル50mlで3回抽出した。エーテル層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液5ml、水5.0mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、褐色油状物質115mgを得た。これを、ヘキサン-酢酸エチル (19:1) を溶離液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィー (3.5g, 0.4cm 内径x 17cm) に付し、デヒドロ体 (化合物2) と未反応出発物質 (化合物1)との混合物75mgを得た。この混合物75mgのメタノール溶液5mlにローズベンガル20mg (0.02mmol) を加え、酸素雰囲気下、蛍光燈で光照射しつつ30°Cで13時間攪拌した。反応液を濃縮後、少量のメタノールに溶解して塩基性アルミニナ1gに吸着し、メタノールを留去後、ヘキサン5mlに懸濁して室温で2時間攪拌した。これをアルミニナカラム (7g, 0.8cm 内径x 5cm) にのせ、酢酸エチルで溶出して得た粗生成物54mgをヘキサン-酢酸エチル (4:1-10:3) を溶離液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィー (1.5g, 0.35cm 内径 x 10.5cm) に付し、異性体混合物 (化合物3) 20mgを得た。これをメタノール 0.3mlに溶解し、1N水酸化ナトリウム水溶液1mlを加えて室温で2時間攪拌した。反応液を水10mlで希釈後、1N塩酸で酸性 (pH2) にしたのち酢酸エチル10mlで4回抽出した。酢酸エチル層を水1mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮して、黄色油状物質12.3mgを得た。これを、50%メタノール/1%酢酸を溶離液としたHPLC (カラム、YMC AQ323 (10x250mm); 流速、3.5ml/min; 検出、UV254nm) で分離し、式 化4

【化4】



で示される (±)-8', 8', 8'-トリフルオロメチル体 (以下、本発明化合物aと記す。) を0.5mg (収率0.22%) および、式 化5

【化5】



で示される (±)-9', 9', 9'-トリフルオロメチル体 (以下、本発明化合物bと記す。) を2.1mg (収率0.93%) 得た。そのスペクトルデータを以下に示す。

本発明化合物a

¹H-NMR (400MHz, CD₃OD, TMS) : δ (ppm) 1.26 (3H, s, H-9'), 1.95 (6H, d, J=1.2Hz, H-6 and H-7'), 2.67 (1H, d, J=19.6Hz, H-5'-proR), 2.72 (1H, d, J=19.6Hz, H-5'-proS), 5.85 (1H, br s, H-2), 5.92 (1H, s, H-3'), 5.98 (1H, d, J=15.9Hz, H-5), 7.69 (1H, d, J=15.9Hz, H-4)

UV λ_{max} (MeOH) nm (log ε) : 242.5 (4.36)

メチルエステルの高分解能MS: C₁₆H₁₉O₄F₃に対する計算値332.1236; 実測値332.1221.

本発明化合物b

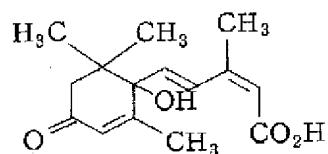
¹H-NMR (400MHz, CD₃OD, TMS) : δ (ppm) 1.33 (3H, s, H-8'), 1.90 (3H, s, H-7'), 1.94 (3H, d, J=1.2Hz, H-6), 2.38 (1H, dd, J=16.8 and 0.9Hz, H-5'-proR), 2.91 (1H, d, J=16.8Hz, H-5'-proS), 5.86 (1H, br s, H-2), 5.94 (1H, s, H-3'), 6.02 (1H, dq, J=16.2Hz, J_{H-F}=2.8Hz, H-5), 7.58 (1H, d, J=16.2Hz, H-4)

UV λ_{max} (MeOH) nm (log ε) : 239.5 (4.39)

メチルエステルの高分解能MS: C₁₆H₁₉O₄F₃に対する計算値332.1236; 実測値332.1208.

【0006】次に、試験例を示す。尚、式 化6

【化6】



で示される (±)-アブシジン酸を比較化合物として用いた。

【0007】参考試験例1 (レタス種子発芽阻害試験) 内径6cmのシャーレに沪紙を敷き、これに各試料のメタノール溶液を含ませた後、減圧下メタノールを除去した。脱イオン水を3ml加え、沪紙上にレタス (*Lactuca sativa L. cv. Grand Rapids*) 種子を50粒播し、25°C連続光下で2日間、3日間、4日間および5日間培養後に各々発芽数を測定した。次式 数1にしたがって阻害率を計算し、さらに、その値からIC₅₀ (μM) 値を求めた。尚、脱イオン水のみで培養したものコントロールとした。

【数1】発芽阻害率 (%) = { (コントロールの発芽数50-各検体の発芽数) / (コントロールの発芽数50) } × 100

その結果を表1に示す。

【表1】

供試化合物	IC ₅₀ (μM)			
	2日後	3日後	4日後	5日後
本発明化合物a	1.7	3.7	5.0	5.4
本発明化合物b	1.7	2.5	3.2	4.9
(±) アブシジン酸	3.8	9	15	21

【0008】参考試験例2（イネ第二葉鞘伸長阻害試験）

イネ (*Oryza sativa* L. cv. Nihonbare)種子をエタノールに5分間、続いて1%アンチホルミンに1時間浸漬した後、流水中で3時間洗浄した。種子を水に浸漬し、30°Cで2日間培養し発芽させた。試料のメタノール溶液を100ml 容ガラス管に入れ、メタノールを除去した後、脱イオン水2mlを加えた。これに発芽種子を7粒ずつ入れ、ポリエチレンフィルムで密閉した。連続光下、30°C

で7日間培養後に第二葉鞘長を測定し、次式 数2にしたがって阻害率を計算した。尚、脱イオン水のみで培養したものコントロールとした。

【数2】伸長阻害率 (%) = { (コントロールの第二葉鞘長26.4mm—各検体の第二葉鞘長) / (コントロールの第二葉鞘長26.4mm) } ×100

その結果を表2に示す。

【表2】

供試化合物	伸長阻害率 (%)				
	10 ⁻⁷	0.3×10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	0.3×10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ (M)
本発明化合物a	22	53	85	100	100
(±) アブシジン酸	8	12	25	48	100

【0009】

を有する。

【発明の効果】本発明化合物は優れた植物生長調節作用